

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-252655

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)12月13日
C 08 L 71/04 8319-4J
C 08 K 5/20 6681-4J
C 08 L 25/04 C A A 7602-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 成形性を改良したポリフェニレンエーテル組成物

⑯ 特 願 昭59-108140

⑰ 出 願 昭59(1984)5月28日

⑱ 発 明 者 田 村 豊 茨城県稲敷郡阿見町大字若栗1315番地 三菱油化株式会社
中央研究所内

⑲ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 古川 秀利 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

成形性を改良したポリフェニレンエーテル組成物

2. 特許請求の範囲

ポリフェニレンエーテル、または、ポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂との組成物と、次式で表わされるトリアミド化合物とを混合してなることを特徴とする成形性を改良したポリフェニレンエーテル組成物。



R^1 : 炭素数1~20の直鎖状若しくは側鎖を有する飽和若しくは不飽和の鎖状炭化水素残基、脂環式炭化水素残基、芳香族炭化水素残基、または、これ等の基を含む誘導体残基。

R^2, R^3, R^4 : 炭素数1~10の直鎖状若しくは側鎖を有する飽和若しくは不飽和の鎖状炭

化水素残基、脂環式炭化水素残基または芳香族炭化水素残基あるいは、これ等の誘導体残基。

(R^2, R^3, R^4 は、同一でも、異なつてもよい)

3. 発明の詳細な説明

(I) 発明の背景

本発明は、ポリフェニレンエーテル組成物、特に成形性の改良されたポリフェニレンエーテル組成物に関するものである。

ポリフェニレンエーテルは、電気的性質および機械的性質がすぐれ、高い熱変形温度および自己消火性を有し、極めて有用なエンジニアリングプラスチック材料として注目されている。しかしながら、耐衝撃強度が低く脆い。更にこの樹脂は熔融温度が高く、また熔融粘度も高いので、成形加工に際し、高い成形温度と圧力を要し、熔融による成形加工を困難にしている。

ポリフェニレンエーテルの成形加工性を改善する一つの方法として、他の樹脂をブレンドする方

法が試みられている。例えば、特公昭43-17812号公報には、ポリフェニレンエーテルにハイインパクトポリスチレン樹脂をブレンドすることについて記載されている。

この組成物は、成形加工性と耐衝撃性が改善されているが成形加工性については、まだ不十分であるといわれている。

ポリフェニレンエーテルの成形加工性を改善するもう一つの方法としては、ポリフェニレンエーテルに可塑剤を添加する方法が検討されており、例えば、特公昭49-5220号公報には、ポリフェニレンエーテル樹脂と良好な相溶性を有する芳香族有機酸エステル、芳香族の基を有するポリエステル、芳香族の基を有する有機リン酸エステル、および、塩素化芳香族炭化水素から選ばれた化合物をポリフェニレンエーテル、または、ポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂との組成物にブレンドすることにより成形加工性を改善することが示されている。

しかし、ポリフェニレンエーテル、または、ポ

リフェニレンエーテルとスチレン系樹脂との組成物に、可塑剤（例えば、芳香族基を有する有機リン酸エステル）をブレンドすると成形加工性は改善されるが熱的性能は著しく低下する。これは、ブレンドした可塑剤が、ポリフェニレンエーテル、あるいは、ポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂との組成物から成るマトリックスに極めて均一に分散（分子分散）しているために、マトリックスのガラス転移点（ T_g ）が低下し、その結果、耐熱性が低下するものと考えられる。

本発明者等は、この熱的性能（耐熱性）の低下を抑制しつつ、成形加工性（流動性）を改善するためには、添加剤が次の特性を有することが望ましいと考えた。

- (1) 成形時即ち系の流動状態下では、マトリックス成分と相溶性が良く、可塑剤と同様な流動性改良効果を発現させるものであること。
- (2) 使用時即ち流動停止状態下（マトリックスの T_g 以下の温度領域）では、マトリックス成分と相分離をし、マトリックスの T_g を低下させ

ないものであること。

ただし、機械的強度の低下を防ぐ為に、マトリックスと相分離したときもマトリックスとの界面接着力がある程度以上強いことが必要であり、マトリックスとの親和力を持つものであること。

本発明者等は、かかる観点から鋭意検討を行った結果、本発明に到達したものである。

(I) 発明の概要

本発明は、ポリフェニレンエーテル、または、ポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂との組成物の成形加工性を改良する手段を提供するものである。

即ち、本発明は、ポリフェニレンエーテル、または、ポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂との組成物と、次式で表わされるトリアミド化合物とを混合してなることを特徴とする成形性を改良したポリフェニレンエーテル組成物を提供するものである。



R^1 : 炭素数1～20の直鎖状若しくは側鎖を有する飽和若しくは不飽和の鎖状炭化水素残基、脂環式炭化水素残基、芳香族炭化水素残基、または、これ等の基を含む誘導体残基。

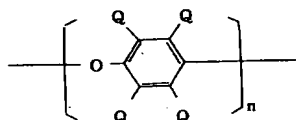
R^2, R^3, R^4 : 炭素数1～10の直鎖状若しくは側鎖を有する飽和若しくは不飽和の鎖状炭化水素残基、脂環式炭化水素残基または芳香族炭化水素残基、あるいは、これ等の誘導体残基。

(R^2, R^3, R^4 は、同一でも、異なってもよい)

(II) 発明の具体的な説明

(1) ポリフェニレンエーテル

本発明で使用するポリフェニレンエーテルは、一般式



で表わされる循環構造単位を有し、式中一つの単位のエーテル酸素原子は次の隣接単位のベンゼン核に接続しており、 n は少くとも50であり、 Q はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、三級 α -炭素原子を含有しない炭化水素基、ハロゲン原子とフェニル核との間に少くとも2個の炭素原子を有するハロ炭化水素基、炭化水素オキシ基およびハロゲン原子とフェニル核との間に少くとも2個の炭素原子を有するハロ炭化水素オキシ基からなる群より選択した一価置換基を示す。

ポリフェニレンエーテルの代表的な例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ

また2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールの共重合体、2,6-ジメチルフェノールと2,3,5,6-テトラメチルフェノールの共重合体、2,6-ジエチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールの共重合体などの共重合体をも挙げることができる。

更に、本発明で使用するポリフェニレンエーテルは、前記一般式で定義されたポリフェニレンエーテルにスチレン系モノマー（例えば、スチレン、 p -メチルスチレン、 α -メチルスチレンなど）をグラフトしたもの等変性されたポリフェニレンエーテルをも包含する。

上記に相当するポリフェニレンエーテルの製造方法は公知であり、例えば米国特許第3306874号、第3306875号、第3257357号および第3257358号各明細書および日本特許特公昭52-17880号および特開昭50-51197号明細書に記載されている。

本発明の目的のために好ましいポリフェニレンエーテルの群は、エーテル酸素原子に対する2つ

特開昭60-252655(3)

(2,6-ジプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジプロベニル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジラウリル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジフェニル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジメトキシ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエトキシ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メトキシ-6-エトキシ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-ステアリルオキシ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジベンジル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エトキシ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-クロロ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,5-ジプロモ-1,4-フェニレン)エーテルおよび同等物がある。

のオルソ位にアルキル置換基を有するものおよび2,6-ジアルキルフェノールと2,3,6-トリアルキルフェノールの共重合体更には、これ等ポリフェニレンエーテル骨格にスチレン系モノマーをグラフトして得られるグラフトポリマーである。

(2) スチレン系樹脂

本発明において用いられるスチレン系樹脂としては、ポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、ポリ- p -メチルスチレンなどのホモポリマーおよびブタジエンラバー、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマーなど各種ゴムで変性されたハイインパクトポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-メチルメタクリレート共重合体等があり、これらのスチレン系樹脂は、ポリフェニレンエーテル樹脂100重量部に対し、0-2000重量部の割合で混合される。

(3) 他のポリマーの添加

ポリフェニレンエーテル又はポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂の組成物に、耐衝撃性の改良等を目的として他のポリマーを添加することができる。

添加されるポリマーとしては、天然又は合成のゴム状弾性重合体があり、例えば、天然ゴム、ポリイソブレン、ポリブタジエン、スチレンとブタジエンの如き共役ジエンとの共重合体（ブロック共重合体を含む）、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-非共役ジエン三元共重合体などを用いることができる。

また、極性基を導入して感応性を付与した重合体を用いることもでき、ゴム状弾性重合体に感応性を付与したポリマーが用いられる他、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン等のポリオレフィン重合体に感応性を付与したポリマーを用いることもできる。

感応性を付与する手段としては、上記重合体に不飽和有機酸またはその無水物（例えばアクリル

酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸やそれらの無水物等）や不飽和シラン化合物をグラフトすることによつて行なうことができる。

また、感応性を付与した重合体は、エチレンとアクリル酸の如き不飽和有機酸又はそのエステル等の極性基を有するビニルモノマーあるいはビニルシラン等とブロックあるいはランダム重合することによつても得ることができる。

ゴム状弾性重合体あるいは感応性を付与した重合体の添加量は、ゴム変性ポリスチレンを用いるときはそれに由来するゴム分との合計量が、全重合体成分の合計量に対して0.5～50重量%、好ましくは2～40重量%程度である。

また、感応性を付与した重合体を用いるときは、無機質フィラーを添加することが好ましい。感応性を付与した重合体と無機質フィラーを併用するときは、ポリフェニレンエーテル又はポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂の組成物のマトリックス中に感応性を付与したポリマーが分散し、感応性を付与したポリマー中に無機フィラーが過

剰的に充填されている特殊な構造を形成し、機械的強度に優れた物性を得ることができる。

無機フィラーとしては、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、クレイ、炭酸カルシウム、シリカ等、合成樹脂の充填剤として知られた無機粉体を用いることができる。

無機質フィラーは平均粒径が0.05～1.0 μ 程度が好ましく、また、混合して得られた組成物全体に対して0.5～60重量%、好ましくは、1～45重量%が用いられる。

更に、他のポリマーとして、ポリフェニレンエーテル、又は、スチレン系樹脂とグラフト重合体化したポリオレフィンを使用することもできる。

ポリフェニレンエーテルグラフトポリオレフィンは、エピクロロヒドリンと反応させて得られるグリシジル化ポリフェニレンエーテルを、主鎖または側鎖にカルボキシル基あるいは酸無水物基を有するポリオレフィン、例えばエチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイ

ン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体などにグラフトせしめることによつて得ることができる。

また、ポリフェニレンエーテルグラフトポリオレフィンは、グリシジル基を側鎖に有するポリオレフィン、例えばエチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸グリシジル共重合体などにポリフェニレンエーテルをグラフトすることによつても得ることができる。

また、ポリスチレングラフトポリオレフィンとしては、ポリスチレンの主鎖または側鎖にカルボン酸基あるいは環状酸無水物基を有するスチレン系共重合体、例えばスチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水シトラコン酸共重合体、スチレン-無水イタコン酸共重合体、スチレン-無水アスコニツト酸共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体等、に、側鎖にグリシジル基を有するポリオレフィン、例えばエチレン-メタクリル酸グリシジル共

重合体、エチレン・酢酸ビニル・メタクリル酸グリシジル共重合体等をグラフトさせることによつて得ることができる。

添加物は、ポリフェニレンエーテル、または、ポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂との組成物、並びに、ポリフェニレンエーテルグラフトポリオレフィン及び／又はポリスチレングラフトポリオレフィンの合計量に対して、ポリフェニレンエーテルグラフトポリオレフィンが0.1～5.0重量％好ましくは1～3.0重量％、ポリスチレングラフトポリオレフィンが1～8.0重量％、好ましくは1～3.0重量％の範囲が用いられる。

グラフト化ポリオレフィンは予じめグラフト重合した後添加することができるが、グリシジル基を有するポリオレフィンを使用するときは、ポリフェニレンエーテルあるいは、カルボン酸又はその無水物の基を有するスチレン系樹脂と150℃以上の高温で混練することによつてグラフト反応させることができる。

従つて、グリシジル基含有ポリオレフィンと、

を有する飽和若しくは不飽和の鎖状炭化水素残基、脂環式炭化水素残基または芳香族炭化水素残基、あるいは、これ等の誘導体残基。

(R^2 , R^3 , R^4 は、同一でも、異なつてもよい)

R^1 としては、例えばメタントリイル基、エタントリイル基、プロパントリイル基、ブタントリイル基、ペンタントリイル基、シクロペンタントリイル基、ヘキサントリイル基、シクロヘキサントリイル基、オクタントリイル基、デカントリイル基、ベンゼントリイル基、および、これ等の基を含む誘導体残基。

R^2 , R^3 , R^4 としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヒープチル基、ペンチル基、イソペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、フェニル基等が挙げられる。

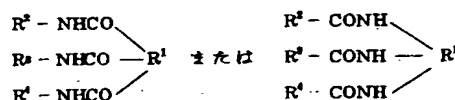
R^2 , R^3 , R^4 および R^1 は、1つ又はそれ以上の置

特開昭60-252655(5)

ポリフェニレンエーテル又はポリフェニレンとスチレン系樹脂の組成物を高温で混練することによつて、各成分が均一に混合されると同時に、グラフト反応の進行によつて生成したポリフェニレンエーテルグラフトポリオレフィン、及び／又はポリスチレングラフトポリオレフィンを含む組成物を一挙に得ることができ、経済的な意味からは最も好ましい方法である。

(4) トリアミド化合物

本発明で使用されるトリアミド化合物は、次の式で表わされる。



R^1 : 炭素数1～20の直鎖状若しくは側鎖を有する飽和若しくは不飽和の鎖状炭化水素残基、脂環式炭化水素残基、芳香族炭化水素残基、または、これ等の基を含む誘導体残基。

R^2 , R^3 , R^4 : 炭素数1～10の直鎖状若しくは側鎖

置換基を有することができ、置換基としては例えば次のものを使用することができる。

- R^5 (R^5 : $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基)
- X (X: Cl, Br, F等のハロゲン)
- OR^6 (R^6 : H又は $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基)
- NR^7R^8 (R^7 , R^8 : H又は $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基)
- $OCOR^9$ (R^9 : $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基)
- $COOR^{10}$ (R^{10} : H又は $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基)
- COR^{11} (R^{11} : $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基)
- SO_2R^{12} (R^{12} : OH又は $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基)
- NO_2
- NO
- CN

本発明トリアミド化合物は、成形時の流動状態下ではマトリックス成分と相溶し、使用時には結晶化してマトリックス成分と相分離することを意図するものである。従つて、本発明トリアミド化合物の融点は、成形加工温度より若干低い温度であるのが望ましい。

一般に、ポリフェニレンエーテル組成物の成形

温度は105～350℃、好ましくは200～300℃である。従つて、本発明に使用されるトリアミド化合物は、その融点が105～350℃、好ましくは150～300℃の範囲内にあるのが望ましい。

但し、安定剤あるいは可塑剤の添加によつて成形温度が上記範囲外となるときは、それに伴つて融点の異なるトリアミド化合物を使用することができる。添加量は、全重合体合計100重量部に対し、0.1～25重量部好ましくは0.5～20重量部、特に好ましくは2～10重量部が望ましい。

(5) 添加剤

本発明は、更に目的に応じて他の添加剤を用いることができる。

添加剤としては、安定剤、可塑剤、離型剤、各種無機質フィラー、離型剤および着色剤等がある。

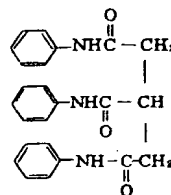
本発明ポリフェニレンエーテル組成物は、流動性が向上されるところにその特長があり、他の添加剤を添加しても成形が容易である特長を有する。

(6) 実施例

以下、実施例により、本発明を具体的に説明する。

(実施例-1)

ポリ-2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル(三菱油化社製、25℃クロロホルム中での固有粘度0.50)50重量部とハイインパクトポリスチレン(三菱油化社製、数平均分子量5万5千、重量平均分子量20万、ミクロゲル含量14.5重量%)50重量部および次式構造式で示される



N,N',N''-トリフェニル-1,2,3-プロパントリカルボン酸トリアミド(ヤマト科学社製、融点測定器MP-1型で測定した融点:252℃)5重量部を、ブラベンダーを用いて270℃で、5.5分間熔融混練した。

得られた組成物は、耐熱性の低下が抑制され、流動性(成形性)が改良されたものであつた。

(実施例-2)

N,N',N''-トリフェニル-1,2,3-プロパントリカルボン酸トリアミドに代えて、N,N',N''-トリベンゾイル-1,2,4-トリアミノベンゼン(融点:260℃)5重量部を用いる以外は、実施例-1と同様にして得られた組成物は、耐熱性の低下が抑制され、流動性(成形性)が改良されたものであつた。

(実施例-3)

N,N',N''-トリフェニル-1,2,3-プロパントリカルボン酸トリアミドに代えて、N,N',N''-トリフェニル-2-ヒドロキシ-1,2,3-プロパントリカルボン酸トリアミド(融点:199℃)5重量部を用いる以外は、実施例-1と同様にして得られた組成物は、耐熱性の低下が抑制され、流動性(成形性)が改良されたものであつた。